

AG

5

⑤日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

12 A 41

昭45-5130

12 A 49

⑩特許公報

12 A 220.5

④公告 昭和45年(1970) 2月20日

12 A 230.4

発明の教 2

(全6頁)

1

2

## ④金属板の保護皮膜形成法

⑥特 願 昭42-72570

⑦出 願 昭42(1967)11月13日

⑧発 明 者 宮本安

下松市西柳58の8

同 神田勝美

下松市天王台アパート5-13

同 海部幸志

下松市寺迫黒町杜宅6

⑨出 願 人 東洋鋳鉄株式会社

東京都千代田区霞が関1の4の3

代 表 者 横山金三郎

代 理 人 弁理士 小林正

## 発明の詳細な説明

本発明は金属板に珪酸または珪酸塩と水酸化リチウムから形成される水溶性または水分散性の珪酸リチウムを主成分とし、リン酸塩を主成分とする無機添加剤を含む水溶液できわめて薄い保護皮膜を形成させる方法にかかり、その目的とするところは鋼板あるいは金属板表面に本発明の方法をほどこすことによつて耐食性を増大させるとともに、塗装後加工される用途に対しても、すぐれた塗膜密着性を有する塗装下地処理金属板を提供するところにある。

一般にメッキされていない鋼板あるいはスズ、亜鉛、ニッケル、クロム、アルミニウムやその合金鋼をメッキした鋼板、あるいはクロム酸またはリン酸などで処理された鋼板およびその他の金属板は、空気中の湿気、酸素、亜硫酸ガスあるいは塩水などで侵されて表面の金属あるいは地鉄が腐食されるとか、さらにそれらを防錆のために塗装した場合に塗膜密着性が悪いなどの欠点を有する。

これらの改良の手段としてブリヤまたは亜鉛鉄板には耐食性向上のためにリン酸塩処理やクロノート処理をほどこすことは古くから行われているが、これらの耐食性は必ずしも十分とは言えず耐

食性を上げるために処理を強くすると、塗装に対して塗膜が剥離しやすくなり、プレス油を塗布加工した後の脱脂性も悪くなる。一方鋼板製の珪酸塩を含む溶液による処理法としては、特公昭38-20952に見られる珪酸ソーダ、有機高分子化合物と無機イオンを含む液で亜鉛鉄板を処理する方法があるが、この耐食性は十分でなく耐食性を大にすると処理膜が厚くなり塗膜密着性が低下し、この方法でその両者を同時に改良することは困難である。また特公昭42-1164に見られる酸化クロムと珪酸塩を主成分とする液で処理する方法は、その目的は高温腐食の防止にあり、したがって酸化クロムの含有量が多く、これで処理すると加工塗膜密着性は非常に悪い。さらに珪酸塩の占める割合が少なく、かつ珪酸リチウムを含まないために常温での耐食性が劣る。さらに特公昭38-20707も上記特公昭42-1164と類似しているが、この目的は電気絶縁皮膜を生成させるもので、したがって生成皮膜は水ガラス状の非常に厚いもので加工塗膜密着性は極めて悪い。また特公昭38-20484に見られる無機顔料に珪酸リチウムを加えた組成物は、この組成物を塗布後さらにその板覆物を折り曲げとか深絞りなどの加工と加工後の塗膜密着性を考慮していないため、厚く塗布され(普通約3ミル(約75ミクロン))、したがって加工の用に耐えず塗装下地処理金属板には不適当である。また特公昭42-14050の珪酸ソーダにクロム酸を添加した処理液を塗布する方法は温度40℃、相対湿度90%のような高温高湿の雰囲気では耐食性は十分でなく錆が発生し易く屋外暴露では加工部の耐食性が著しく悪い。

なお薄クロムメッキあるいはクロム酸で処理された鋼板は、その皮膜厚みが0.01~0.1ミクロンと非常に薄いため、皮膜に疵がつくと容易に発錆し、折り曲げなどの加工耐食性も劣るが、それに対して塗膜密着性や加工性が良く、かつ耐食性が良く、かつ耐食性が非常にすぐれた処理方

(2)

特公 昭 45-5130

3

法はいまだ見出されていなかった。

本発明はこれらのすべての欠点を解消し、かつ銅板およびスズ、ニッケル、クロム、亜鉛、アルミニウムやそれらの合金類をメッキした銅板、さらに前記のそれぞれにクロム酸処理あるいはリン酸処理をほどこした銅板およびその他の金属板のいずれにも適用できるもので、本発明による簡単な処理によつて耐食性は著しく向上するとともに、折り曲げや深絞りなどの加工塗膜密着性および脱脂性にすぐれた、きわめて薄い（厚みとしては約1ミクロン以下と推定される）保護皮膜が形成される。

本発明に類似したものとしては先に出願した特許願昭41-35456の方法があるが、それとの相違点は本発明には有機高分子を含まず、添加剤としてリン酸およびその塩類を主成分とし目的に応じてクロムの6価イオンを含むクロム酸、重クロム酸またはその塩類をさらに含む点である。そのため、この方法は有機高分子に比べ、処理液の管理が容易であり、耐食性も一段と向上するものである。

本発明の内容を具体的に述べると次の通りである。

本発明において使用される珪酸リチウムは水溶性または水分散性であつて、珪酸リチウムを実際に作るには、珪酸または珪酸塩として市販の珪酸ゾル（スノーデックス：日産化学株式会社製、 $\text{SiO}_2$ として20%含む）あるいは珪酸ナトリウム、珪酸カリウムなどと、水酸化リチウム（市販には石井製薬株式会社製がある）を所要のモル比になるように、それぞれ重量を計り混合して作る。さらにすでに混合されて市販されている珪酸リチウム（珪酸：水酸化リチウムのモル比4：1、固形分23%、本荘亜鉛株式会社製など）をそのまま希釈して使用することもできる。また添加剤として、(1)リン酸あるいはリン酸塩にはリン酸第1ナトリウム、リン酸第2ナトリウム、リン酸アンモニウム、リン酸カリウムなどリン酸塩の水溶性のものが含まれる。(2)クロム酸、重クロム酸塩、クロム酸塩には無水クロム酸、クロム酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム、クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウムなど6価のクロム酸または重クロム酸塩の水溶性のものが含まれる。

これらの組成として前記の珪酸リチウムは5～500g/lの濃度範囲が適当である。その濃度

4

が5g/l以下であると耐食性や脱脂性向上の効果が認められず500g/l以上では加工性および塗膜密着性が低下して好ましくない。また珪酸あるいは珪酸塩の混合の割合はモル比で珪酸（または珪酸塩）：水酸化リチウム＝20：1～1：1の範囲内が処理として効果的である。この割合よりも水酸化リチウムが少なければ特に耐食性が劣る傾向があり、また処理皮膜の硬化がおそく、乾燥時間が長くなるので適当でない。またこの範囲よりも多い場合は加工後の塗膜密着性が低下する。

前記の珪酸リチウムに添加する水溶性のリン酸塩は耐食性と塗膜密着性と皮膜の硬化を向上させるがその濃度は5～150g/lが適当である。5g/l以下ではその効果がなく、150g/l以上では効果は飽和点に達し経済性の点からも不利で、また処理浴がゲル化する傾向があり、浴の安定性が悪くなる点からも好ましくない。

上記珪酸リチウム：添加剤（リン酸またはリン酸塩）の割合は上記の範囲内の濃度で重量比が100：1～1：1の範囲内が適当である。この割合よりも添加剤が多い場合は処理原板との密着性が悪くなり、耐食性が向上しないのみならず、塗膜密着性が低下し、処理液もゲル化する傾向があり浴管理が困難となる。またこの割合よりも添加剤が少なければ、加工後の塗膜密着性が悪く、しかも保護皮膜が硬つきやすく、耐食性も十分でない。

処理浴の温度としては20～70℃が最適である。20℃以下でもさしつかえないが乾燥に長時間を要する。一方70℃以上になると水の蒸発が激しく濃度調整（粘度調整）上の問題が出てくる。また乾燥は常速乾燥でさしつかえないが形成した皮膜が厚い場合は強制乾燥の方が好ましい。膜厚の調整は使用する溶液の珪酸リチウム濃度と添加されるリン酸、クロム酸あるいはその塩類の濃度で行なう。濃度が高いほど厚い皮膜が形成される。

本発明の方法によつて得られる皮膜は、構造については明らかでないが、多孔質状態にある珪酸または珪酸塩の空隙にリン酸、クロム酸あるいはその塩類が埋められた状態にあると考えられ、それぞれの成分の割合は塗布される溶液の組成とほぼ一致するものと思われる。したがつて適正な効果が得られるように皮膜厚み（皮膜量と大体正比例する）を管理するに際しては、本発明の効果の

(8)

特公 昭 45-5130

5

うち重きを占め、かつ主成分である珪酸または珪酸塩中の  $\text{SiO}_2$  を分析で求めることによつて皮膜厚みを管理することができる。

形成される乾燥皮膜厚みとして望ましい範囲は  $\text{SiO}_2$  として  $0.1 \sim 3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$  であり耐食性、塗膜密着性、加工性、脱脂性の何れをも満足させる。 $0.1 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$  以下の膜厚では疵つきやすく特に耐食性が劣る、一方  $3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$  以上になると加工塗膜密着性の低下が著しい。折り曲げや深絞り加工をほとんどできないときは  $3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$  以上でもさしつかえない。塩水噴霧などの雰囲気では金属板を使用する場合は前記の処理液にさらにクロム酸を添加するのが望ましい。その濃度は  $0.2 \sim 5 \text{ g/l}$  が最も効果的で、 $0.2 \text{ g/l}$  以下ならば添加の効果は認められず、 $5 \text{ g/l}$  以上になると処理被膜の乾燥が早く耐食性、塗膜密着性に対する効果が著しく減少するので好ましくない。

以上本発明の処理方法の最適条件の範囲をまとめると次のようになる。

(1) 処理液の組成

(i) 珪酸または珪酸塩と水酸化リチウムから成る水溶性または水分散性の珪酸リチウム  $5 \sim 500 \text{ g/l}$

(ii) (i)の珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比  $20:1 \sim 1:1$

(iii) 水溶性のリン酸、リン酸塩などの添加剤  $5 \sim 150 \text{ g/l}$

(iv) (i)の珪酸リチウム：(iii)の添加剤の重量比  $100:1 \sim 1:1$

(v) クロム酸を添加する場合は  $0.2 \sim 5 \text{ g/l}$

(2) 処理液の温度  $20 \sim 70^\circ\text{C}$

(3) 形成される乾燥皮膜厚み、 $\text{SiO}_2$  として  $0.1 \sim 3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$

本発明の処理によつて得られる処理被膜は珪酸ナトリウムにリン酸あるいはそれらの塩を添加したときに比べて塩水噴霧による腐蝕発生までの時間は数倍長くなり、乾燥時の皮膜の硬化は速く、作業性にすぐれ、疵つき性が改善される。また塗料を焼付後深絞り加工し、セロテープ密着塗膜剥離試験による塗膜密着性は本発明の処理では塗膜は全く剥離しなかつたが、珪酸リチウム単独では塗膜面積で  $40 \sim 80\%$  の剥離を示した。また珪酸リチウム単独では加工部の耐食性や塗膜密着性が悪い。本発明の処理をほとんどした金属板に高粘度のプレス油を深絞り加工後脱脂したが、本処理をほ

6

どこさないものに比べて、優れた脱脂性を示した。塩水噴霧のような雰囲気ではさらすときはクロム酸を添加するとさらに耐食性は向上するが塗膜密着性を重要視する用途に対しては  $5 \text{ g/l}$  以上の添加は好ましくない。 $5 \text{ g/l}$  以上添加すると塗膜密着性試験ではプリスターが発生しやすい。添加剤の主成分であるリン酸またはその塩類を除き珪酸ゾルにクロム酸を添加すると塩水噴霧試験(JIS Z 2371)ではやや耐食性が改善されるが、屋外曝露のような試験ではクロム酸の添加の効果は認められず塗膜密着性も十分でない。

本発明の方法は、先に出版した有機高分子を含む特許願昭 41-35456 の方法に比べ、屋外曝露や塩水噴霧の耐食性が数十パーセント向上する。

本発明の方法によつて得られた保護皮膜の構造は明らかでないが乾燥することによつて金属板表面に珪酸リチウムとリン酸、クロム酸やその塩類と強固な結合が行なわれ、また硬化が促進されて不溶性の保護皮膜が形成されるものと考えられる。

次に実施例をあげて本発明の効果を詳述する。

実施例 1

軟鋼板を常法の脱脂、酸洗を行なつたのち、これを次に示すようなクロム酸処理を行ない、水洗後本発明の処理を行なつた。

クロム酸処理条件

無水クロム酸	50 g/l
硫酸	0.5 g/l
浴温度	50 $^\circ\text{C}$
陰極電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>
処理時間	5 秒

本発明の処理条件

珪酸とリチウムとのモル比が 4:1 の珪酸リチウム	100 g/l
リン酸	30 g/l
浴温度	50 $^\circ\text{C}$
浸漬、乾燥後の膜厚 $\text{SiO}_2$ として	$0.3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$

本発明の処理によつて耐食性、脱脂性、加工性、疵つき性ならびに塗膜密着性が著しく改善された。すなわち JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験では本発明の処理を行なわない場合は 8 時間で発錆を認めたとが、本発明の処理をほとんどしたものは 30 時間経過しても発錆は認められな

(4)

特公 昭45-5130

7

また半径4mmの丸棒を内側に当てて180°折り曲げ加工をしたもの、温度40℃、相対湿度90%の雰囲気中に放置すると本発明の処理をしないものは10時間で加工部に発錆が認められるが、本発明の処理をしたものは40時間経過しても加工部に発錆は認められない。

これは本発明の処理皮膜が加工性に優れていることを示している。また食塩水噴霧試験では引かき疵つけたもの、塩水噴霧24時間の発錆試験をすると、本発明の処理をしないものは荷重2gの疵つけて発錆したが、本発明の処理をしたものは荷重5gでも発錆は認められない。また脱脂性の試験として試料に日本工作油#630を約30 $\mu\text{m}^2$ 塗布したのちトリクレン蒸気で約2分間脱脂し、ついでメラミン系塗料を約300 $\mu\text{m}^2$ 塗装焼付けする。焼付け後塗膜を十文字に切り、セロテープで剝離する場合、本発明の処理をしないものは塗膜が完全に剝離するが本発明の処理を行なうと塗膜の剝離は認められない。

#### 実施例 2

実施例1と同様に軟銅板を脱脂、酸洗したのち、次に示すような条件でクロムメッキを行ない水洗後本発明の処理を行なった。

##### クロムメッキ条件

無水クロム酸	250 g/l
硫酸	25 g/l
浴温度	50℃
陰極電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>
処理時間	10秒

##### 本発明の処理条件

硅酸ナトリウムと水酸化リチウムとのモル比が5:1 300 g/l  
の硅酸ナトリウム

リン酸第一ナトリウム 150 g/l

浴温度 70℃

浸漬、加熱乾燥(100℃×10秒)後の

膜厚  $\text{SiO}_2$ として2 $\mu\text{m}^2$

本発明の処理によつて実施例1と同様に耐食性、脱脂性ならびに塗膜密着性が著しく改善された。すなわち実施例1と同様な試験方法で塩水噴霧では本発明の処理をしないものは10時間で全面発錆が認められるが、本発明の処理をしたものは24時間経過しても発錆は認められなかった。折り曲げ加工では5時間で発錆するが、本発明の処理をしたものは40時間経過しても発錆は認められ

8

なかった。また食塩水噴霧試験では荷重2gで5時間で発錆したが、本発明の処理をしたものは荷重4gで20時間経過しても発錆は認められなかった。

#### 5 実施例 3

光沢電気亜鉛メッキ銅板(面鉛メッキ量30 $\mu\text{m}^2$ )を次に示すような本発明の処理を行なった。

##### 本発明の処理条件

硅酸カリウムと水酸化リチウムとのモル比が5:1の 硅酸リチウム	100 g/l
リン酸第二ナトリウム	10 g/l
浴温度	50℃
浸漬、乾燥後の膜厚 $\text{SiO}_2$ として1 $\mu\text{m}^2$	

この試料を実施例1と同じ各種試験を行なったが耐食性、脱脂性、塗膜密着性はどれも良好な結果を示した。なお塩水噴霧試験で本発明の処理をしないものは7時間で赤錆が発生したが、本発明の処理をしたものは40時間経過しても赤錆の発生は認められなかった。

#### 実施例 4

ニッケルメッキ銅板(ニッケルメッキ量5 $\mu\text{m}^2$ )に次に示すような本発明の処理を行なった。

##### 本発明の処理条件

硅酸ナトリウムと水酸化リチウムとの比が20:1の硅酸リチウム	5 g/l
リン酸	5 g/l
重クロム酸アンモニウム	0.5 g/l
スプレー、乾燥後の膜厚 $\text{SiO}_2$ として0.5 $\mu\text{m}^2$	

この試料を実施例1と同じ各種試験を行なったが耐食性、脱脂性、塗膜密着性はどれも本発明の処理を経どさないものに比べて非常にすぐれた結果を示した。なお塩水噴霧試験で本発明の処理をしないものは4時間で発錆が認められたが、本発明の処理をしたものは40時間経過しても発錆は認められなかった。しかし重クロム酸アンモニウムを除いた場合は40時間でわずかに発錆が認められた。また塗膜密着性試験として密着アルキッド系塗料を試料に200 $\mu\text{m}^2$ 塗布し、180℃で20分焼付け後、絞り比2:0の深絞りカップに打ち抜き、カップの側面をセロテープで

(5)

特公 昭45-5130

9

密着剥離して塗膜の剥離状況を観察したが、本発明の処理をしたものは塗膜の剥離は全然認められなかつたのに対して、本発明の処理をしないものは塗膜面積の20%が剥離した。重クロム酸アンモニウムを除いた場合も塗膜の剥離は全然認められなかつた。

## 実施例 5

光沢亜鉛メッキ鋼板(亜鉛メッキ量  $3.0 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$ )を次に示すようなクロメート処理を行ない、水洗後さらに本発明の処理を行なつた。

## クロメート処理条件

無水クロム酸	25 g/l
硫酸	1 g/l
浴温度	30℃
浸漬時間	2秒

## 本発明の処理条件

硫酸ナトリウムと水酸化リチウムとのモル比が1:1の硫酸リチウム	20 g/l
リン酸アンモニウム	5 g/l
浴温度	60℃
浸漬、乾燥後の膜厚	$\text{SiO}_2$ として $0.1 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$

この試料を実施例1および4に示した同じ各種試験を行なつたが、耐食性、脱脂性、加工性、塗膜密着性はどれも本発明の処理をしないものに比べて非常にすぐれた結果を示した。なお塩水噴霧試験で本発明の処理をしたものは75時間経過しても白錆の発生は認められなかつたが、本発明の処理をしないものは24時間で白錆の発生が認められた。

## 実施例 6

清浄な純鉄、調質正延後の冷延鋼板をそのまま次に示すような本発明の処理を行なつた。

## 本発明の処理条件

硫酸と水酸化リチウムとのモル比が1:1の硫酸リチウム	500 g/l
リン酸	50 g/l
無水クロム酸	5 g/l
浴温度	70℃
浸漬、乾燥後の膜厚	$\text{SiO}_2$ として $3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$

この試料を実施例1に示した同じ各種試験を行なつたが、耐食性、脱脂性、加工性、塗膜密着性

10

はどれもすぐれた結果を示した。なお塩水噴霧試験で本発明の処理をしたものは24時間経過しても発錆は認められなかつたが、本発明の処理浴から無水クロム酸を除いた場合わずかに発錆が認められた。

本発明の処理をしないものは1時間ではたはだしく発錆した。また硫酸ナトリウムを単独に乾燥後の膜厚が  $\text{SiO}_2$  として  $3 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$  になるよう塗布したものは4時間で全面赤錆が発生した。

## 10 実施例 7

スズメッキした鋼板(スズメッキ量  $1.0 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$ )に次に示すような本発明の処理を行なつた。

## 本発明の処理条件

硫酸と水酸化リチウムとのモル比が1:1の硫酸リチウム	30 g/l
リン酸ナトリウム	20 g/l
浴温度	50℃
浸漬、乾燥後の膜厚	$\text{SiO}_2$ として $0.2 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$

この試料を実施例1に示した同じ各種試験を行なつたが、耐食性、脱脂性、加工性、塗膜密着性はどれも本発明の処理をしないものに比べて非常にすぐれた結果を示した。なお塩水噴霧試験で、本発明の処理をしたものは24時間経過しても発錆は認められなかつたが、本発明の処理をしないものは4時間で赤錆の発生が認められた。また硫酸ナトリウムを単独に乾燥後の膜厚が  $\text{SiO}_2$  として  $0.2 \text{ ㏎}/\text{dm}^2$  になるように塗布したものは5時間で赤錆が発錆した。

## 実施例 8

0.5mmのアルミニウム板(AlP3)をあらかじめ4%の重炭酸ナトリウムの水溶液中において室温で10秒間脱脂したのち、水洗し、ただちに実施例4と同様な本発明の処理を行なつた。

得られた皮膜は光沢のある無色透明で、この試料について実施例1に示した方法と同様な各種試験を行なつた結果、実施例1と同様なすぐれた耐食性、脱脂性、加工性、塗膜密着性を示した。なお塩水噴霧試験で、本発明の処理をしたものは120時間経過しても発錆は認められなかつたが、本発明の処理をしないものは全面に点状の白錆が発生した。また本発明の処理浴から重クロム酸アンモニウムを除いたものは、わずかに白錆が認められた。

(6)

特公 昭45-5130

11

## 特許請求の範囲

1 珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比が20：1～1：1の範囲にある水溶性または水分散性の珪酸リチウム5～500g/ℓと水溶性のリン酸またはリン酸塩の添加剤を5～150g/ℓ含み、珪酸リチウム：添加剤の比が100：1～1：1の範囲にある組成から成る水溶液を金属板に塗布し、乾燥後の膜厚がSiO<sub>2</sub>として0.1～3mg/dm<sup>2</sup>になるような皮膜を形成せしめる方法。

12

2 珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比が20：1～1：1の範囲にある水溶性または水分散性の珪酸リチウム5～500g/ℓと水溶性のリン酸またはリン酸塩の添加剤を5～150g/ℓ含み、珪酸リチウム：添加剤の比が100：1～1：1の範囲にある組成から成る水溶液にさらにクロム酸、重クロム酸またはその塩類を0.2～5g/ℓ添加した液を金属板に塗布し、乾燥後の膜厚がSiO<sub>2</sub>として0.1～3mg/dm<sup>2</sup>になるような皮膜を形成せしめる方法。